

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-282567

(43) 公開日 平成4年(1992)10月7日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

S 9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-125635

(22) 出願日 平成3年(1991)3月11日

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 大西 孝一

東京都江東区豊洲三丁目2番16号 石川島

播磨重工業株式会社豊洲総合事務所内

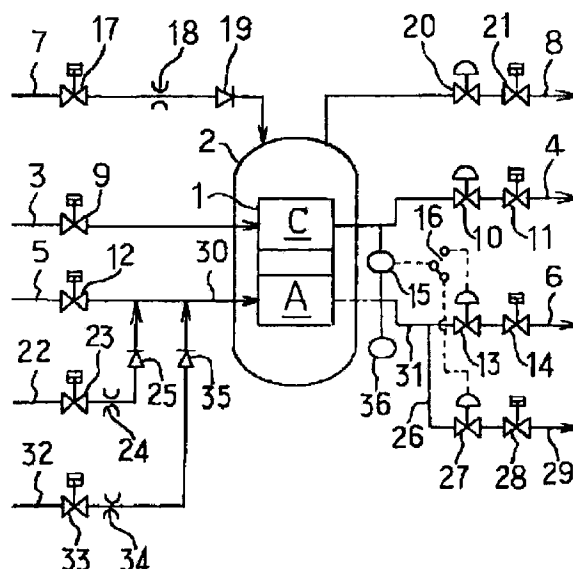
(74) 代理人 弁理士 小山 富久

(54) 【発明の名称】 熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法

(57) 【要約】

【目的】 電池高温停止中におけるアノード極の酸化を防止できるようにした熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法を提供することにある。

【構成】 熔融炭酸塩型燃料電池の高温停止中の保管に際して、イナートガスをアノード系に供給して可燃性ガスをバージし、つぎに、爆発下限に満たない濃度で還元性ガスをアノード系に供給して、カソード極側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極の酸化を防止し、かつ、前記アノード極とカソード極の極間差圧をほぼゼロに維持しながら該アノード系からの前記還元性ガスを含むガスを排出させることからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融炭酸塩型燃料電池の高温停止中の保管に際して、イナートガスをアノード系に供給して可燃性ガスをバージし、つぎに、爆発下限に満たない濃度で還元性ガスをアノード系に供給して、カソード極側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極の酸化を防止し、かつ、前記アノード極とカソード極の極間差圧をほぼゼロに維持しながら該アノード系からの前記還元性ガスを含むガスを排出させることを特徴とする、熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法。

【請求項2】 アノード系に供給される還元性ガスの濃度を検知して、その濃度が規定の範囲内の値を維持するように制御することを含む請求項1記載の熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法。

【請求項3】 還元性ガスとして、水素ガスと一酸化炭素のいずれかを使用する請求項1または2記載の熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池の実質的にアノード極の酸化がおこる高温での停止中におけるアノード極の酸化を防止する熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の熔融炭酸塩型燃料電池は、たとえば、図2に示すような構成からなっている。図2において、41はカソード極Cおよびアノード極Aなどを含む電池本体、42は電池容器、43はカソードガス入口ライン、44はカソードガス排出ライン、45はアノードス入口ライン、46はアノードガス排出ライン、47は分岐ライン、48はイナートガス容器供給ライン、49はイナートガス容器排出ライン、50は窒素ガス供給ライン、51、52、53、54、55、56、57、58は遮断弁、59、60、61は制御弁、62は切換スイッチ、63は極間差圧調節計、64は保温用電気ヒータ、65は圧力調節計である。

【0003】 そして、アノードガス系では、電池停止時には、遮断弁53、54を全閉にし、遮断弁57、58を全開にして、アノード系内にオリフィスにより制限された流量の窒素ガスを流し、カソード極Cとアノード極Aの極間差圧は切換スイッチ62により制御ラインを切り換え、極間差圧調節計63と制御弁60によって制御する。この結果、アノード系内は初期のアノードガス（可燃性、還元性ガス）が時間の経過とともに純窒素ガスとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら図2に示した従来の技術では、カソード極Cとアノード極Aの極間差圧は、水柱で1000ミリメートル以下というように、小さく制御しているが、場合によっては、カソード

極圧力がアノード極圧力よりも、大きくなることがあり、電池の高温停止中にカソード極Cの中の酸素が場合により、アノード極Aにリークし、アノード極Aを酸化させるという問題点がある。また同様に、容器内ガスとして、鉄鋼材料の腐食防止のために、少量の酸素を含むガスを使用すると、容器内圧力や極間圧力が小さく制御されていても、容器内圧力がアノード圧力以上になったときには、場合により、アノード極側に微量リークした酸素を含むガスにより、アノード極Aが酸化されてしまうという問題点がある。

【0005】 このように、一たん、アノード極Aが酸化されると、その後、還元性ガスを入れて還元しようとしても、微細構造的には、回復することができなく、アノード極Aとしての機能を著しく劣化させてしまうのである。

【0006】 本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、電池高温停止中におけるアノード極の酸化を防止できるようにした熔融炭酸塩型燃料電池停止中の保管方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は熔融炭酸塩型燃料電池の高温停止中の保管に際して、イナートガスをアノード系に供給して可燃性ガスをバージし、つぎに、爆発下限に満たない濃度で還元性ガスをアノード系に供給して、カソード極側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極の酸化を防止し、かつ、前記アノード極とカソード極の極間差圧をほぼゼロに維持しながら該アノード系からの前記還元性ガスを含むガスを排出させるようにした。

【0008】

【作用】 本発明によれば、熔融炭酸塩型燃料電池の高温停止中の保管に際して、イナートガスをアノード系に供給して可燃性ガスをバージしてから、還元性ガスをアノード系に供給するので、カソード極側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極の酸化を効率よく防止することができ、またアノード極とカソード極の極間差圧をほぼゼロに維持するので、カソード極からアノード極にリークするガスの量が減少し、安全性をそこなうことがない。

【0009】

【実施例】 図1は本発明の保管方法を実施する装置の一例を示している。なお図1では、本発明に直接関係のないラインや弁等については、図示を省略している。図1においては、1はカソード極Cおよびアノード極Aなどを含む電池本体、2は電池容器、3はカソードガス供給ライン、4はカソードガス排出ライン、5はアノードガス供給ライン、6はアノードガス排出ライン、7はイナートガス容器供給ライン、8はイナートガス排出ライン、9は遮断弁、10は制御弁、11、12は遮断弁、

13は制御弁、14は遮断弁、15は極間差圧調節計、16は信号切換スイッチ、17は遮断弁、18は流量制限オリフィス、19は逆止弁、20は制御弁、21は遮断弁、22はイナートガスアノード供給ライン、23は遮断弁、24は流量制限オリフィス、25は逆止弁、26は分岐ライン、27は制御弁、28は遮断弁、29はアノードガス排出ライン、30はアノード入口ライン、31はアノード出口ライン、32は還元性ガス供給ライン、33は遮断弁、34は流量制限オリフィス、35は逆止弁、36はガス検知器である。

【0010】すなわち、多数の単セルからなる燃料電池の電池本体1を電池容器2内に収容している。通常運転中、カソードガスはカソードガス供給ライン3から供給し、カソードガス排出ライン4から排出している。遮断弁9、11は電池停止中等に全閉し、制御弁10は電池容器2の内圧とカソードガス圧力との差圧をほぼゼロに制御するためのものである。通常運転中、アノードガスはアノードガス供給ライン5から供給し、アノードガス排出ライン6から排出している。遮断弁12、14は電池停止中等に全閉し、制御弁13はアノードガス圧力とカソードガス圧力との差圧（極間差圧）をほぼゼロに制御するためのものであり、極間差圧調節計15はそのための調節計であり、信号切換スイッチ16は通常運転中には制御弁13を、停止中には制御弁27を制御するために、制御信号ラインを切換えるスイッチである。イナートガスはイナートガス容器供給ライン7から電池容器2に供給され、イナートガス排出ライン8から放出されるが、制御弁20によって電池容器2内の圧力が一定に制御される。電池運転を停止したときには、遮断弁23を開き、流量制限オリフィス24と逆止弁25を通して、イナートガスアノード供給ライン22から窒素ガスをアノード入口ライン30に入れ、アノードガス側の可燃性ガスをパージする。この場合、遮断弁12、14は全閉とし、遮断弁28は全開とし、極間差圧制御信号ラインは信号切換スイッチ16で制御弁27を制御するように切換えられる。アノード系内ガスは分岐ライン26を通じてアノードガス排出ライン29から排出される。還元性ガス供給ライン32については、後述するが、水素ガスまたは一酸化炭素などの還元性ガスを、図示されていない貯蔵タンクなどからアノード入口ライン30に供給するためのもので、つまり、遮断弁33、流量制限オリフィス34、逆止弁35を通じてアノード入口ライン30に供給する。ガス検知器36はアノードガス中の還元性ガス濃度を検知する。

【0011】なお図1では、ガス供給側ラインおよび弁など、ガス排出側ラインおよび弁など、1組に対して電池容器2が1個となっているが、多数となってもよい。また前記ライン7、22からは、ともにイナートガスを供給するが、そのガス成分は、異なっても、同じでもよい。また電池停止中には電解質が凝固しないように、図

示されていないヒータによって高温状態に保温する。

【0012】そこで、燃料電池を停止（アノードガス、カソードガスを電池に供給し、発電を停止した場合を除く。）して保管する場合には、遮断弁9、11、12、14を全閉とし、遮断弁23、28を全開とし、かつ、極間差圧制御ラインを信号切換スイッチ16により、極間差圧調節計15からの信号を制御弁13から制御弁27にいたるように切換える。このようにして、窒素や炭酸ガスなどのイナートガスをイナートガスアノード供給ライン22からアノード入口ライン30に供給し、アノード系内の可燃性ガスを、たとえば、容積比で可燃性ガスが5%以下になるように、パージする。

【0013】そして、時間経過とともに、アノード系内のガスの還元性ガス濃度が規定値以下になれば、これをガス検知器36で検知し、遮断弁33を開いて還元性ガス供給ライン32から水素ガスや一酸化炭素などの還元性ガスを、爆発下限に満たない濃度で供給する。すなわち、この場合、系内の可燃性ガス濃度は爆発限界に入らぬように、規定値以下とする。またこの場合も、アノード極Aとカソード極Cの極間差圧をほぼゼロに維持しながらアノード系からの前記還元性ガスを含むガスをアノードガス排出ライン29から排出させる。

【0014】このようにすることにより、燃料電池停止中の保管時には、アノード系内ガスは還元性雰囲気を維持し、かつ、爆発に対して十分に安全側に維持され、しかも、カソード極C側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極Aの酸化が防止され、また極間差圧をほぼゼロに維持しているので、前記リークするガス量を、きわめて小量程度に抑制することができる。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、溶融炭酸塩型燃料電池の高温停止中の保管に際して、イナートガスをアノード系に供給して可燃性ガスをパージしてから、還元性ガスをアノード系に供給するので、カソード極側からリークする酸素分を含むガスによるアノード極の酸化を効率よく防止することができ、したがって、酸化によるアノード極の機能の喪失または劣化が防止される。またアノード極とカソード極の極間差圧をほぼゼロに維持するので、カソード極からアノード極にリークする前記ガスの量が減少し、安全性をそこなうことがない。

【0016】このように、電池停止保管時におけるカソード極からリークする酸素分を含有するガスによるアノード極の酸化を容易に防止できるので、カソード側のガスを酸素および炭酸ガスを含有する実プロセスガスとすることができ、カソード側については、イナートガスでパージする必要がなくなり、むしろ、炭酸ガスがあると、電解質中の炭酸塩の喪失防止ができるとともに、酸素の存在により、酸化ニッケルを使用したカソード電極が還元されることを防止できる。しかも、電池容器ガスと

5

しても、イナートガスとして、低濃度の酸素を含有する改質器燃焼ガスや酸素を低濃度含有する窒素または炭酸ガスを利用することができ、そのイナートガス中に若干の酸素が含まれば、鉄鋼材料表面にある酸化鉄からなる保護皮膜を失なうことが少ないので、電池から腐食をおこし易い電解質が外部にリークしても鉄鋼材料が腐食しにくくなる。また電池容器ガスとして、高価な窒素や炭酸ガスでなく、安価な燃焼排ガスが利用できて、ランニングコストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施する装置の一例を示した説明図である。

【図2】 従来技術の一例を示した説明図である。

【符号の説明】

6

A : アノード極

C : カソード極

5 : アノードガス供給ライン

6 : アノードガス排出ライン

15 : 極間差圧調節計

16 : 信号切換スイッチ

22 : アノードガスアノード供給ライン

26 : 分岐ライン

27 : 制御弁

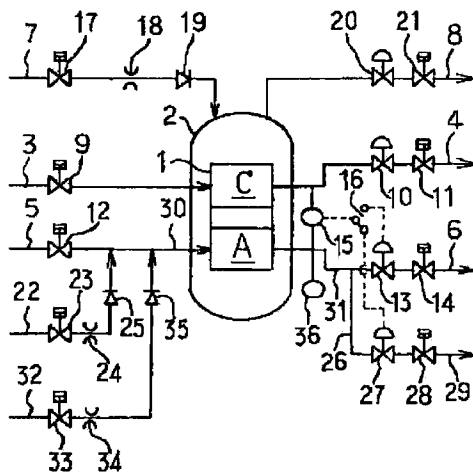
10 30 : アノード入口ライン

31 : アノード出口ライン

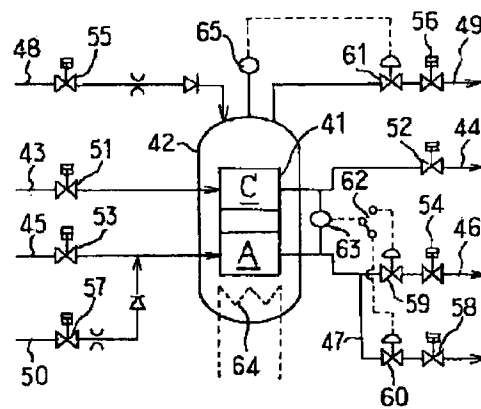
32 : 還元性ガス供給ライン

36 : ガス検知器

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-282567

(43)Date of publication of application : 07.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 03-125635

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND
CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1991

(72)Inventor : ONISHI KOICHI

(54) STORING METHOD DURING STOPPING FUSED CARBONATE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress leak gas from a cathode pole side so as to prevent an anode from oxidizing by eliminating a differential pressure between the anode and cathode poles while supplying reducing gas to an anode system by purging combustible gas.

CONSTITUTION: In the case of stopping a fuel cell 1 stored, shutoff valves 9, 11, 12, 14 are fully closed with valves 23, 28 fully opened and also switching a signal of an interpole differential pressure adjusting meter 15 so as to reach a control valve 27 by a switch 16. Next, inert gas is supplied through an anode inlet line 30 to purge gas in an anode system, and reducing gas concentration, when it is decreased to a specified value or less, is detected by a gas detector 36 to supply reducing gas in predetermined concentration by opening a shutoff valve 33. Here by maintaining a differential pressure between anode and cathode poles A, C to almost zero, safety against explosion can be maintained while preventing the anode pole from oxidizing by suppressing a leak of gas, containing on oxygen component, from a side of the cathode pole.

